

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, ***О.Ю. СМІРНОВА, О.Г. ВАРЧАК***,
НТУ «ХПИ»

ВПЛИВ СПОЛУК РРЕ НА МІКРОДУГОВЕ ОКСИДУВАННЯ СПЛАВУ ТИТАНУ ОТ

В статті розглядається процес мікродугового анодування сплаву титану в лужних розчинах з додаванням сполук рідкісних і розсіяних елементів. Встановлено вплив допантів на кінетику процесу анодування та фізико-хімічні властивості одержаних покриттів. Проведено аналіз імпедансних спектрів, що описуються еквівалентними електричними схемами Фрумкіна-Мелік-Гайказяна, Ешлера-Рендла.

In article the microarc oxidation process the titan alloy in alkaline solutions with addition of rare and absent-minded elements is considered. Influence dopants on kinetics of anodic process and the physico-chemical properties of the received coats is positioned. The analysis of impedance spectrums which are featured by the equivalent circuitries is spent.

Мікродугове оксидування (МДО) дозволяє формувати на металах та сплавах анодні шари, що містять як оксиди оброблюваного металу, так і поряд з останніми, оксиди та сполуки на основі компонентів електроліту. Хімічний склад покриттів, сформованих даним методом, визначають природа оброблюваного металу, параметри процесу та компоненти електроліту. Можливість варіювання хімічного складу анодних шарів на вентильних металах та сплавах розширює області їх функціонального застосування.

Осадження оксидних шарів на поверхні вентильних металів при високих напругах звичайно використовують для формування захисних, зносостійких та термостабільних покриттів. Можливість регулювання процесу, включення компонентів електроліту в оксидні шари металу підкладки представляє певний інтерес, оскільки при цьому формуються складні оксидні системи – прості та змішані оксиди, шпінелі та інші сполуки [1].

В роботі наведено експериментальні дані та їх аналіз по кінетиці формування МДО покриттів в гальваностатичному режимі з електролітів, що містили сполуки молібдену, вольфраму, ванадію та церію. Також встановлено залежність складу, морфології, товщини, міцності зчеплення з підкладкою,

корозійна стійкість та інші властивості отриманих оксидних покриттів від режимів МДО.

Мікродугове оксидування проводили в скляній герметичній двохелектродній комірці, де допоміжним електродом була платинова пластина, а робочим електродом – сплав титану ОТ. Потенціали вимірювали відносно меркурсульфатного електрода порівняння. Перед вимірами розчини спочатку продували аргоном. Імпедансні виміри активної R_s та ємнісної складової $1/\omega C_s$ (ω – колова частота) проводили за допомогою моста змінного струму Р-5083 в області частот 0,02 – 100 кГц за послідовної схемою заміщення.

Кінетичні залежності мікродугового оксидування сплаву титану ОТ в гальваностатичному режимі без додавання сполук рідкісних та розсіяних елементів (PPE) мають класичний характер. Однак, в роботі встановлено, що при густинах струму більш, ніж 5 А/дм² відбувається руйнування матеріалу.

При низьких густинах струму (наприклад 1,25 А/дм²) іскріння не спостерігається впродовж 30 хв. оксидування, а покриття не утворюється. При підвищенні густини струму до 5 А/дм² за 4 хв. напруга зростає до 190 В, а за 30 хв. процесу на аноді формується якісне дрібнокристалічне покриття світло-сірого кольору, з високою адгезією до підкладки, стійке до механічних руйнувань.

Із зростанням концентрації основного компонента електроліту при значеннях густини струму в межах (2 – 4) та (8 – 10) А/дм² напруга іскріння U_i знижується. При густині струму в межах (4 – 6) А/дм² та концентрації електроліту 0,4 – 0,8 моль/л залежність U_i проходить через максимум. В той же час, у більш розведених електролітах із зростанням густини струму U_i спочатку падає, потім зростає утворюючи мінімум. В більш концентрованих електролітах із зростанням густини струму U_i значно не змінюється.

В роботі з наведених електролітів отримали зразки, на поверхні яких в усіх випадках спостерігали порувату оксидну плівку світло-сірого кольору з чорними склоподібними вкрапленнями, що дозволяє припустити утворення на поверхні зразків титан оксиду (IV). Це припущення підтверджується літературними даними, згідно яких, у доіскровій області в фосфатовмісних електролітах на титані утворюється TiO_2 модифікації рутилу [2].

Для більш точного визначення перелічених областей формування МДО покриттів будували $dU/dt - U$ залежності, які теж мають класичний характер і узгоджуються з літературними даними [1 – 2]. У доіскровій області dU/dt має постійне значення, яке зростає із збільшенням густини струму і майже не за-

лежить від складу електроліту. Перехід в область іскріння визначається ростом dU/dt , причому чим вище густина струму, тим більше зростає dU/dt . Причому при зростанні густини струму максимум стає більш виявленим.

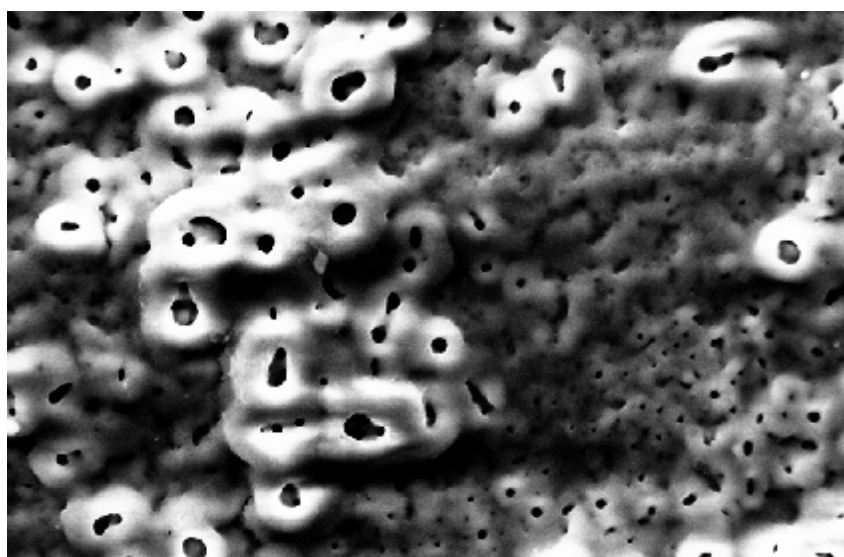
Додавання до лужного електроліту сполук РРЕ суттєво не змінює геометрію формовочних залежностей, але впливає на кількісні характеристики процесу. Напруга іскріння в усіх досліджених електролітах збільшується зі збільшенням густини струму, і залежить від складу електроліту.

Введення сполук РРЕ до складу електроліту призводить до зростання U_i .

Аналіз зразку МДО покриття, отриманого з електроліту, що містив оксвольфрамат, свідчить про наявність введенного елементу у складі оксидної плівки. Методом скануючої електронної мікроскопії було встановлено, що на мікроставпах вміст вольфраму у 4 рази вище ніж у мікровпадинах (рис. 1.).

Для уточнення значень U_i побудовані залежності швидкості зміни напруги dU/dt від напруги формування при різних густинах струму геометрія яких істотно не залежить від природи введенного допанта та густини струму поляризації. Для усіх розглянутих електролітів на цих залежностях в області 60 – 65 В спостерігають зменшення величини dU/dt , з його наступним деяким збільшенням, при 80 – 85 В і максимумом при 95 – 100 В. Таке зростання можна пояснити наступним чином: на ділянках, які перебували під дією іскрових розрядів, де локальна температура в зоні розряду за даними [2] складає 700 – 2000 °С, розчинність оксиду зменшується. Іскри, що перебігають по поверхні зразка зменшують загальну поверхню розчинення. Внаслідок цього зростає частина струму, який є необхідним для формування покриття, і відповідно збільшується величина dU/dt .

При додаванні сполук РРЕ до складу електроліту перехід до мікродуго-



вої області характеризується різким зменшенням величини dU/dt та подальшою її флуктуацією, що може бути пов'язано з такими чинниками: газовиділення та розігрів поверхні у зонах іскріння зменшує ви-

Рис. 1. Мікроструктура поверхні МДО покриття на титані в електроліті з додованням сполук вольфраму. x2000

хід за струмом процесу; в умовах мікродугових розрядів зменшується доля іонного та збільшується доля електронного струму; змінюються реакції, що перебігають; змінюються параметри оксидного покриття через включення в нього компонентів електроліту.

Ці чинники свідчать про нестабільність процесу оксидування у мікродуговій області внаслідок чого і виникає флуктуація величини dU/dt .

Одержані з електролітів покриття є поруватими світло-сірими з чорними склоподібними вкрапленнями шарами. Покриття отримане з електроліту, що містив сполуки ванадію, має коричневе забарвлення. Всі покриття мають високу адгезію до основи.

За результатами аналізу експериментальних даних по вивченню кінетики утворення МДО покриттів у гальваностатичному режимі можна зазначити, що величина напруги іскріння залежить від густини струму формовки, а також природи домішки у базовому електроліті. В області іскріння швидкість зміни напруги на плівці dU/dt із зростанням напруги має складний характер, який залежить від густини струму.

Для вивчення морфології, структури та протикорозійних властивостей одержаних МДО покриттів в роботі було застосовано метод імпедансної спектроскопії, як сучасний та інформаційних засіб дослідження поверхні на границі розподілу фаз.

Годограф комплексного опору Ti -електрода з МДО покриттям в 60 % розчину H_2SO_4 представляє собою (рис. 2.) дві добре розділених півкола з кутом $\varphi = 19 - 22^\circ$ в ємнісній півплощині [3]. Із літературних даних [4] відомо, що наявність двох або більше півкіл на графіку в комплексній площині може бути пояснено протіканням на електроді многостадійного процесу з адсорбцією проміжних частинок. Годографи комплексного опору Ti -електрода з МДО покриттям допований вольфрамом (рис. 2.) молібденом та ванадієм значно змінюються. Спектр імпедансу представляє собою три напівкола, що свідчить про суттєву зміну в побудові еквівалентної схеми заміщення. Така різка зміна імпедансу може бути пов'язана з морфологічними особливостями досліджуваних оксидних шарів, як показано в [2] додавання РРЕ призводить до більшої поруватості оксидного шару.

Додавання церію призводить до зменшення кількості на півкіл годографа комплексного опору Ti -електрода з МДО покриттям (рис. 3.), з кутами ($\varphi_1 = 17^\circ$, $\varphi_2 = 42^\circ$) в ємнісній півплощині, а еквівалентна схема складається з

двох паралельно-послідовних RC ланцюжків, що може бути пояснено утворенням в процесі окисдування більш щільного оксидного шару.

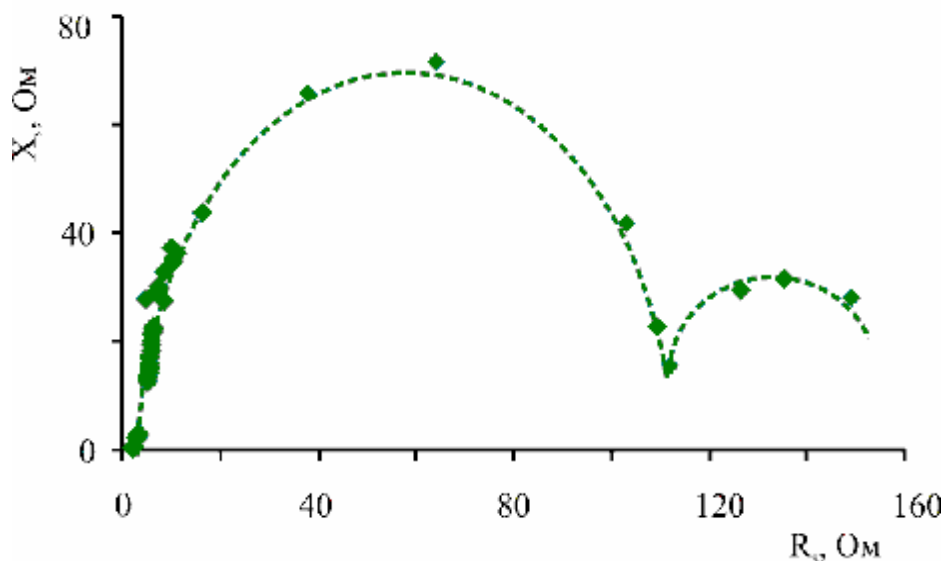


Рис. 2. Годограф комплексного опору Ті-електрода з МДО покриттям не допованого PPE в розчині 60 % H_2SO_4

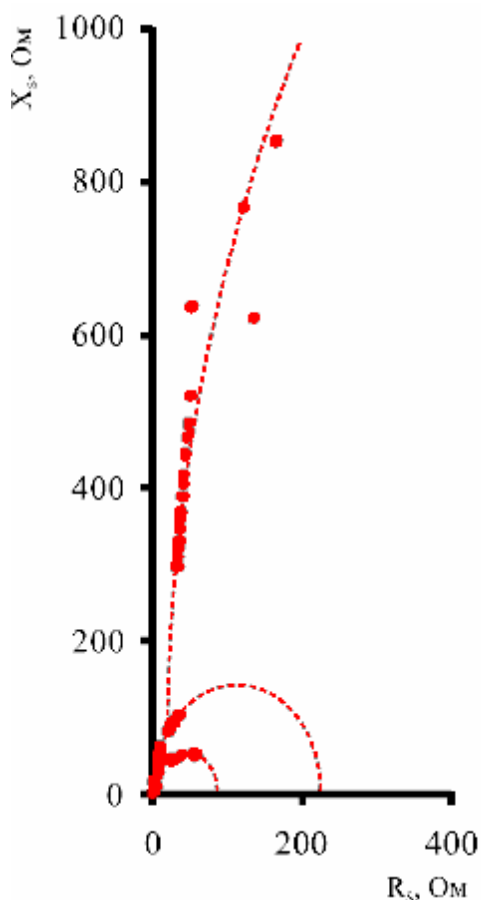


Рис. 3. Годограф комплексного опору Ті-електрода з МДО покриттям допованого W в розчині 60 % H_2SO_4

На підставі визначених величин опору переносу заряду було розраховано величину швидкості корозії. Як і слід було очікувати найбільша швидкість корозії в розчині 60 % H_2SO_4 є не в обробленого титану, потім з МДО покриттям та допованих церієм, а допування Mo, W та V зменшує швидкість корозії у порівнянні з необробленим титаном на два порядки величини.

В роботі також було досліджено методом потенціометрії одержаних зразків в тому ж розчині. Найбільш електронегативні потенціали спостерігаються для Ti а також з МДО покриттям допованим вольфрамом, що є справедливим. Так в літературі є відомості, що МДО покриття з високим

вмістом вольфраму значно погіршує фізико-механічні властивості оксидних шарів. Найбільш електропозитивним є значення потенціалу корозії для МДО покриття без допущення, а наявність шарів сполук РРЕ зсуває потенціал корозії в більш негативну область.

Таким чином, на підставі одержаних в роботі результатів можна зробити наступні висновки:

1. Додавання сполук ванадію, вольфраму, молібдену і церію в пірофосфатний електроліт впливає на фазовий та елементний склад МДО покриттів на сплаві титану ОТ.

2. Встановлено фазовий склад й фізико-хімічні властивості поверхневих оксидних шарів на сплавах титану залежно від складу електроліту і режиму електролізу.

3. Розглянуто вплив допущення РРЕ оксидних покриттів на кінетику процесу мікродугового оксидування у пірофосфатному електроліті.

4. Оптимізовано склад електролітів і режимів мікродугового електролізу сплавів титану з метою одержання зносостійких, корозійностійких і електрокаталітичних поверхневих шарів, допованих рідкісними та розсіяними елементами.

Список литературы: 1. Гордиенко П. С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П. С. Гордиенко, С. В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с. 2. Черненко В. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И. – Л.: Химия, 1991. – 128 с. 3. Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / [З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савва-Стойнова, В. В. Елкин]. – М.: Наука, 1991. – 336 с. 4. Кузнєцов О. Импеданс моделей корозії металу з гомогенною і гетерогенною поверхнею / Кузнєцов О. // Физ.-хим. мех-ка. материалов. – 2004. – № 4. – С. 35 – 40.

Надійшла до редколегії 05.06.09